

Rec'd PCT/PTO 24 SEP 2004

PCT/JP 03/03699

日本国特許庁

JAPAN PATENT OFFICE

10/508859

#2
25.04.03

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日

Date of Application:

2002年 3月26日

出願番号

Application Number:

特願2002-086048

[ST.10/C]:

[JP2002-086048]

REC'D 20 JUN 2003

WIPO

PCT

出願人

Applicant(s):

積水化学工業株式会社

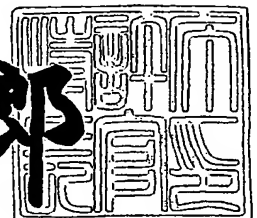
PRIORITY
DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 6月 2日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2003-3041385

【書類名】 特許願

【整理番号】 02P00191

【提出日】 平成14年 3月26日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 G02F 1/133
G02F 9/00

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府三島郡島本町百山 2 - 1 積水化学工業株式会社
内

【氏名】 大口 善之

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府三島郡島本町百山 2 - 1 積水化学工業株式会社
内

【氏名】 上田 倫久

【特許出願人】

【識別番号】 000002174

【氏名又は名称】 積水化学工業株式会社

【代表者】 大久保 尚武

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 005083

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 液晶表示装置の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 インクジェット方式にてスペーサを基板上の任意の位置に配置した液晶表示装置の製造方法であって、インクジェット装置のノズルから吐出されたスペーサ分散液を配向膜が形成された基板上に着弾させた後乾燥して、スペーサを基板上の任意の位置に配置する際に、スペーサが下記式（１）を満足する直径 D_2 の円内に存在するように乾燥させることを特徴とする液晶表示装置の製造方法。

$$D_2 < (D_1 \times 0.5) \cdots (1)$$

（式中、 D_1 はスペーサ分散液が着弾した直後の着弾径を示し、 D_2 は乾燥後のスペーサ径を示す）

【請求項 2】 スペーサ分散液が基板上に着弾したときの基板表面温度が、分散液に含まれる最も低沸点の液体の沸点より 20°C 以上低い温度であることを特徴とする請求項 1 に記載の液晶表示装置の製造方法。

【請求項 3】 スペーサ分散液が基板上に着弾した後基板温度を徐々に上昇させながら媒体を乾燥する際に、スペーサ分散液の着弾後乾燥を開始する時の基板表面温度が、分散液に含まれる最も低沸点の液体の沸点より 20°C 以上低く、かつ乾燥が完了するまでの間の基板表面温度が 90°C を超えない温度であることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の液晶表示装置の製造方法。

【請求項 4】 スペーサ分散液が、媒体として沸点 100°C 未満の液体を $10 \sim 80$ 重量％含有し、かつスペーサ分散液中のスペーサ含有量が $0.05 \sim 5$ 重量％であることを特徴とする請求項 1 ～ 3 のいずれか 1 項に記載の液晶表示装置の製造方法。

【請求項 5】 スペーサ分散液が、媒体として沸点 100°C 未満の液体 $10 \sim 80$ 重量％と沸点 150°C 以上の液体 $80 \sim 10$ 重量％とを含有し、かつスペーサ分散液中のスペーサ含有量が $0.05 \sim 5$ 重量％であることを特徴とする請求項 1 ～ 3 のいずれか 1 項に記載の液晶表示装置の製造方法。

【請求項 6】 スペーサ分散液の基板上の配向膜に対する接触角が $25 \sim 7$

0 度であることを特徴とする請求項 1 ～ 5 のいずれか 1 項に記載の液晶表示装置の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【 0 0 0 1 】

【発明の属する技術分野】

本発明は、インクジェット方式によってスペーサを基板上に配置して得られる液晶表示装置の製造方法に関する

【 0 0 0 2 】

【従来の技術】

現在、液晶表示装置はパソコン、携帯電子機器等に広く用いられている。

この液晶表示装置は一般に、図 1 に示されるように内側に透明電極 3、配向膜 9、カラーフィルタ 4、ブラックマトリクス 5 等が形成され、外側に偏光板 2 が配置された 2 枚の透明基板 1 がこれらの周囲に配設されたシール材 1 0 を介して対向配置され、できた空隙に液晶 7 が封入されて構成されている。

この液晶表示装置において 2 枚の透明基板 1 の間隔を規制し適正な液晶層の厚み（セルギャップ）を維持する目的で使用されているのがスペーサ 8 である。

【 0 0 0 3 】

従来の液晶表示装置の製造方法においては、画素電極が形成された基板上にスペーサをランダムかつ均一に散布するため、図 1 に示されるように、画素電極上即ち液晶表示装置の表示部にもスペーサが配置されてしまうという問題があった。スペーサは一般的に合成樹脂やガラス等から形成されており、画素電極上にスペーサが配置されると消偏作用によりスペーサ部分が光り漏れを起こす。

また、スペーサ表面での液晶の配向が乱れることにより光抜けが起こり、コントラストや色調が低下し表示品質が悪化する。また、T F T 液晶表示装置においては基板上に T F T 素子が配置されているが、スペーサがこの素子上に配置された場合は、基板に圧力がかかったときに素子を破損させてしまうという重大な問題もあった。

【 0 0 0 4 】

このようなスペーサのランダム散布にともなう問題を解決するために、スペー

サを遮光層下に配置することが提案されている。このようにスペーサを特定の位置にのみ配置する方法としては、特開平4-198919号公報に開示されているごとく開口部を有するマスクを開口部と配置させたい位置とをあわせた上でスペーサを開口部に相当する位置にのみ配置する方法や、特開平6-258647号公報に開示されているごとく、感光体に静電的にスペーサを吸着させた後に透明基板に転写する方法が提案されている。

しかし、これらの方法は基板上にマスクや感光体が直接接触するために、基板上の配向膜を損傷したりして液晶表示の画質を低下させる原因になるという問題があった。

【0005】

また、特開平10-339878号公報に開示されているがごとく、基板上の画素電極に電圧を印加し帯電させた樹脂スペーサを散布することで静電的斥力によって特定の位置に配置させる方法も提案されている。

しかし、この方法は配置させるパターンに従った電極を必要とするため、完全に任意の位置に配置することが不可能であり、ある種類の液晶表示装置の製造には適用できない場合があった。

【0006】

一方、特開昭57-58124号公報に開示されているように、インクジェット方式によってスペーサを配置する方法がある。この方法は、上記のように基板そのものに接触することがなく、また任意の位置に任意のパターンでスペーサを配置できるので有効な方法であるといえる。

しかしながら、インクジェット法による液滴の大きさが、スペーサを配置しようとする領域の大きさ以下に制御できないという問題があった。

【0007】

即ち、基板のブラックマトリクスとよばれる遮光層は、その幅が約10～30 μm であるのに対して、インクジェット法によって吐出した液滴が基板上に着弾した着弾径は、一般に約40～200 μm である。

インクジェット装置から吐出される液滴を小さくしようとすると、ノズルの口径を小さくしなければならないが、現状のインクジェット装置のノズル口径は最

低でも $20\ \mu\text{m}$ 程度である。液晶表示装置用スペーサの粒子径は一般に $2\sim 10\ \mu\text{m}$ であるため、ノズル口径をこれ以上小さくするとノズル閉塞や吐出の不安定化を招き困難であった。このため、インクジェット法で液晶表示装置の非表示部にスペーサを配置することは吐出液滴の精度を考慮すれば、従来技術ではきわめて困難であった。

【 0 0 0 8 】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、スペーサをインクジェット法によって液晶表示装置基板の非表示部分に精度よく配置されて、スペーサによる光抜けなどがなく高い表示品質の液晶表示装置を製造するための製造方法を提供することにある。

【 0 0 0 9 】

【課題を解決するための手段】

本発明は、インクジェット方式にてスペーサを基板上の任意の位置に配置した液晶表示装置の製造方法であって、インクジェット装置のノズルから吐出されたスペーサ分散液を配向膜が形成された基板上に着弾させた後乾燥して、スペーサを基板上の任意の位置に配置する際に、スペーサが下記式（１）を満足する直径 D_2 の円内に存在するように乾燥させることを特徴とする液晶表示装置の製造方法に関する。

$$D_2 < (D_1 \times 0.5) \cdots (1)$$

式中、 D_1 はスペーサ分散液が着弾した直後の着弾径を示し、 D_2 は乾燥後のスペーサ径を示す。

【 0 0 1 0 】

本発明に使用されるスペーサは、無機系のシリカ微粒子又は有機高分子系の微粒子のいずれであってもよく、特に限定されない。

しかしながら、有機高分子系の微粒子は、液晶表示装置の基板上に形成された配向膜を傷つけない適度の硬度を有し、配向膜の熱膨張や熱収縮による厚みの変化に追随しやすく、さらにセル内部でのスペーサの移動が比較的少ないという長所を持つためにより好ましい。

【 0 0 1 1 】

上記有機高分子の微粒子の組成は特に限定されないが、通常は強度等から単官能単量体と多官能単量体との共重合体からなる微粒子が用いられる。

上記共重合体に使用される多官能単量体の割合は30重量%以下が好ましい。

【0012】

上記単官能単量体としては、例えば、スチレン、 α -メチルスチレン、p-メチルスチレン、p-クロロスチレン、クロロメチルスチレン等のスチレン誘導体；塩化ビニル；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等のビニルエステル類；アクリロニトリル等の不飽和ニトリル類；（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸ブチル、（メタ）アクリル酸2-エチルヘキシル、（メタ）アクリル酸ステアリル、エチレングリコール（メタ）アクリレート、トリフルオロエチル（メタ）アクリレート、ペンタフルオロプロピル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート等の（メタ）アクリル酸エステル誘導体などが挙げられる。これら単官能単量体は単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【0013】

上記多官能単量体としては、例えば、ジビニルベンゼン、1,6-ヘキサンジオールジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、テトラメチロールメタントリ（メタ）アクリレート、テトラメチロールプロパンテトラ（メタ）アクリレート、ジアリルフタレート及びその異性体、トリアリルイソシアヌレート及びその誘導体、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート及びその誘導体、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート、エチレングリコールジ（メタ）アクリレート等のポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、プロピレングリコールジ（メタ）アクリレート等のポリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリテトラメチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、1,3-ブチレングリコールジ（メタ）アクリレート、2,2-ビス[4-（メタクリロキシエトキシ）フェニル]プロパンジ（メタ）アクリレート等の2,2-ビス[4-（メタクリロキシポリエトキシ）フェニル]

】プロパンジ（メタ）アクリレート、2，2-水添ビス〔4-（アクリロキシポリエトキシ）フェニル〕プロパンジ（メタ）アクリレート、2，2-ビス〔4-（アクリロキシエトキシポリプロポキシ）フェニル〕プロパンジ（メタ）アクリレートなどが挙げられる。これら多官能単量体は単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【0014】

上記単量体を重合して微粒子を製造する方法は、特に限定されず、例えば懸濁重合、シード重合、分散重合等により製造される。懸濁重合は、粒子径分布が比較的広く、多分散の粒子が得られるため、スパーサとして利用する場合には分級操作を行う。従って多品種の粒子径の微粒子を製造する目的に適する。

シード重合や分散重合は、分級工程が無く単分散粒子が得られるので、特定の粒子径の微粒子を大量に製造する目的に適する。

【0015】

上記重合の際には分散媒及び重合開始剤が用いられる。

重合開始剤としては、例えば、過酸化ベンゾイル、過酸化ラウロイル、オルソクロロ過酸化ベンゾイル、オルソメトキシ過酸化ベンゾイル、3，5，5-トリメチルヘキサノイルパーオキシド、 α -ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、ジ- α -ブチルパーオキシド等の有機過酸化物、アゾビスイソブチロニトリル、アゾビスシクロヘキサカルボニトリル、アゾビス（2，4-ジメチルバレロニトリル）等のアゾ系化合物が挙げられる。

尚、重合開始剤の使用量は、通常、重合性単量体（単官能単量体+多官能単量体）100重量部に対して、0.1～10重量部が好ましい。

【0016】

上記懸濁重合とは、重合性単量体および重合開始剤よりなる単量体組成物を、目的とする粒子径となるよう貧溶媒中に分散し重合する方法である。

懸濁重合に使用する分散媒は、通常、水に分散安定剤を加えたものが使用される。分散安定剤としては媒体中に可溶の高分子、例えば、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、メチルセルロース、エチルセルロース、ポリアクリル酸、ポリアクリルアミド、ポリエチレンオキシド等が挙げられる。またノニオン

性あるいはイオン性の界面活性剤も適宜使用される。

重合条件は上記重合開始剤や重合性単量体の種類により異なるが、通常、重合温度は50～80℃、重合時間は3～24時間が好適である。

【0017】

上記シード重合とは、ソープフリー重合や乳化重合にて合成した単分散の種粒子を、さらに重合性単量体を吸収させることにより、狙いの粒子径にまで膨らませる重合方法である。種粒子に用いられる有機単量体は特に限定されないが、種粒子の組成は、シード重合時の相分離を抑えるために、シード重合時の単量体成分と近い物を使うことが望ましく、粒子系分布の単分散性の点等からスチレン及びその誘導体等が好ましい。種粒子の粒子径分布は、シード重合後の粒子径分布にも反映されるので、できるだけ単分散であることが望ましく、C_v値として5%以下であることが望ましい。

前述したようにシード重合時には種粒子との相分離が起きやすいため、シード重合時に吸収させる単量体は、できるだけ種粒子組成と近い組成が望ましい。

種粒子がスチレン系であれば芳香族系ジビニル単量体、アクリル系であればアクリル系マルチビニル単量体を吸収させるのが望ましい。

【0018】

また、シード重合に際しては必要に応じて分散安定剤を用いることもできる。

このような分散安定剤としては、媒体中に可溶の高分子が好ましく、例えば、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、メチルセルロース、エチルセルロース、ポリアクリル酸、ポリアクリルアミド、ポリエチレンオキシド等が挙げられる。尚、ノニオン性あるいはイオン性の界面活性剤も適宜使用される。

【0019】

シード重合では、種粒子1重量部に対して、重合性単量体を20～100重量部加えるのが望ましい。20重量部以下では最終的にできる架橋粒子の破壊強度が十分でなく、100重量部を超えると、シード重合時に粒子合着などにより粒子径分布が広がるため望ましくない。

【0020】

上記分散重合とは重合性単量体は溶解するが、生成したポリマーは溶解しない

貧溶媒系で重合を行い、この系に高分子系分散安定剤を添加することにより生成ポリマーを粒子形状で析出させる方法である。

一般に架橋成分を分散重合により重合すると、粒子の凝集が起きやすく、安定に単分散架橋粒子を得ることが難しいが、条件を選定することにより、架橋成分を含んだ単量体を重合することが可能となる。

【0021】

但し、重合時の凝集や強度の観点から、架橋性単量体の割合を全単量体中の50重量%以上とすることが望ましい。架橋性単量体の量が全単量体中の50重量%より少ない場合、重合時に形成される微粒子表面が溶媒中で柔らかいため、微粒子同士の衝突により合着が引き起こされ微粒子径分布が広くなり、さらには凝集体となってしまう。また、たとえ単分散性を保っても、架橋密度が少ないとスペーサとしての十分な破壊強度が得られにくいため好ましくない。

【0022】

重合時に使用する媒体は、使用する重合性単量体によって適宜決定されるべきであるが、一般的に好適な有機溶媒として、アルコール類、セロソルブ類、ケトン類又は炭化水素を挙げることができ、更にこれらを単独あるいはこれらと互いに相溶しあう他の有機溶剤、水等との混合溶媒として用いることができるが、これに限定はされない。混合溶媒に用いられる有機溶剤としては、例えば、アセトニトリル、N, N-ジメチルホルムアミド、シメチルスルホキシド、酢酸エチル、メタノール、エタノール、プロパノール等のアルコール類；メチルセロソルブ、エチルセロソルブ等のセロソルブ類；アセトン、メチルエチルケトン、メチルブチルケトン、2-ブタノン等のケトン類などを挙げることができる。

【0023】

本発明で使用される微粒子は、表示素子のギャップ材として用いられるため、一定の強度が必要とされる。微粒子の圧縮強度を示す指標として、微粒子の直径が10%変位した時の圧縮弾性率（10%K値）で表した場合、表示素子のギャップ材としては、2000～15000MPaが好適である。

2000MPaより小さければ、表示素子を組立てる際のプレス圧により、スペーサが変形して適切なギャップが出にくくなり、15000MPaより大きい

と表示素子に組み込んだ際に、基板上の配向膜を傷つけて表示異常が発生することがある。

尚、上記微粒子の圧縮試験は、柔軟な微粒子の硬さを正確に求めるために、次の条件下で求めた値とする。

即ち、評価装置は、特表平 6 - 5 0 3 1 8 0 号公報に準拠して微小圧縮試験器（島津製作所 P C T - 2 0 0 ）を用い、ダイヤモンド製の直径 5 0 μ m の円柱の平滑端面で、微粒子を 1 0 % 歪ませるための加重から求める。

【 0 0 2 4 】

これらの方法により得られた微粒子を、表示素子のコントラスト向上のために着色して用いても良い。着色された微粒子としては、例えば、カーボンブラック、分散染料、酸性染料、塩基性染料、金属酸化物等により処理されたもの、また、微粒子の表面に有機物の膜が形成され高温で分解又は炭化されて着色されたものの等があげられる。尚、微粒子を形成する材質自体が色を有している場合には着色せずにそのまま用いられてもよい。

【 0 0 2 5 】

またこれら方法で得られた微粒子の表面に接着層を設けたり、液晶表示体にいる場合、微粒子周辺の液晶の配向を乱さないための表面修飾を行ってもよい。

表面修飾を施す方法としては、特開平 1 - 2 4 7 1 5 4 号公報に開示されているようにスペーサ表面に樹脂を析出させて修飾するものや、特開平 9 - 1 1 3 9 1 5 号公報に開示されているようにスペーサ表面の官能基と反応する化合物を作用させて修飾する方法、特開平 1 1 - 2 2 3 8 2 1 号公報に記載のようにスペーサ表面でグラフト重合を行って表面修飾を行う方法などが挙げられるが、粒子表面に化学的に結合した表面層を形成することが、液晶表示装置のセル中で表面層の剥離や液晶への溶出という問題が少ないので好ましい。

【 0 0 2 6 】

中でも、特開平 1 1 - 2 2 3 8 2 1 号公報に記載の、表面に還元性基を有する微粒子に酸化剤を反応させ、粒子表面にラジカルを発生させることで表面にグラフト重合を行う方法が、表面層の密度を高く、十分な厚みで形成できるために好ましい。

【0027】

本発明で用いられるスーサ分散液の媒体としては、室温で液体の各種化合物が使用でき、中でも、水溶性もしくは親水性の液体が好ましい。

一般にインクジェット装置のヘッドは、親水性の液体において安定に吐出できる傾向にあり、さらに疎水性の強い溶剤ではヘッドを構成する部材を液体が侵したり、部材を接着する接着剤の一部を溶かしたりするので好ましくない。

上記のような水溶性もしくは親水性の液体としては、例えば、純水その他、エタノール、*n*-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール、2-ブタノール、1-メトキシ-2-プロパノール、フルフリルアルコール、テトラヒドロフルフリルアルコール等のモノアルコール類などが挙げられる。

【0028】

また、エチレングリコール、ジエチレングリコールリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコールなどのエチレングリコールの多量体；もしくはそれらのモノメチルエーテル、モノエチルエーテル、モノイソプロピルエーテル、モノプロピルエーテル、モノブチルエーテル等の低級モノアルキルエーテル類；ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジプロピルエーテル等の低級ジアルキルエーテル類；モノアセテート、ジアセテート等のアルキルエステル類などが挙げられる。

【0029】

また、プロピレングリコール、ジプロピレングリコールリコール、トリプロピレングリコール、テトラプロピレングリコールなどのプロピレングリコールの多量体；もしくはそれらのモノメチルエーテル、モノエチルエーテル、モノイソプロピルエーテル、モノプロピルエーテル、モノブチルエーテル等の低級モノアルキルエーテル類；ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジプロピルエーテル等の低級ジアルキルエーテル類；モノアセテート、ジアセテート等のアルキルエステル類などが挙げられる。

【0030】

更に、1, 3-プロパンジオール、1, 2-ブタンジオール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、

3-ヘキセン-2, 5-ジオール、1, 5-ペンタンジオール、2, 4-ペンタンジオール、2-メチル-2, 4-ペンタンジオール、2, 5-ヘキサジオール、1, 6-ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール等のジオール類、ジオール類のエーテル誘導体、ジオール類のアセテート誘導体、グリセリン、1, 2, 4, -ブタントリオール、1, 2, 6-ヘキサントリオール、1, 2, 5, -ペンタントリオール、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、ペンタエリスリトール等の多価アルコール類もしくはそのエーテル誘導体、アセテート誘導体等が挙げられる。

【0031】

また、ジメチルスルホキシド、チオジグリコール、N-メチル-2-ピロリドン、N-ビニル-2-ピロリドン、 ϵ -ブチロラクトン、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジン、スルフォラン、ホルムアミド、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジエチルホルムアミド、N-メチルホルムアミド、アセトアミド、N-メチルアセトアミド、 α -テルピネオール、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ビス- β -ヒドロキシエチルスルフォン、ビス- β -ヒドロキシエチルウレア、N, N-ジエチルエタノールアミン、アビエチノール、ジアセトンアルコール、尿素等が挙げられる。

【0032】

本発明の製造方法において、スぺーサ分散液の媒体は沸点100℃未満の液体を含有することが好ましく、より好ましくは、沸点70℃以上100℃未満の有機溶剤である。このような有機溶剤としては、具体的に、エタノール、n-プロパノール、2-プロパノール等の低級モノアルコール類、アセトンなどが挙げられる。このような液体は、スぺーサ分散液を基板上に吐出してから乾燥させる際に比較的低い温度で揮発する。本発明では配向膜に媒体が高温で接触すると、配向膜を汚染して液晶表示装置の表示画質を損なうため、乾燥温度をあまり高くできないので、このように比較的低温の液体を使用することが好ましい。

【0033】

上記スぺーサ分散液において、沸点100℃未満の液体が媒体中で占める比率は10～80重量%であることが好ましい。10重量%未満では本発明で適用さ

れる比較的低い乾燥温度において、分散液の乾燥速度が遅くなり、生産効率が低下するので好ましくない。また、80重量%を超えるとインクジェット装置のノズル付近のスぺーサ分散液が乾燥し易くなり、インクジェット吐出性を損なったり、スぺーサ分散液の製造時やタンクで乾燥し易くなる結果、凝集粒子の発生する可能性が高くなるので好ましくない。尚、本発明中でいう沸点とは1気圧の条件下での沸点をいう。

【0034】

また、沸点100℃未満の液体は、20℃において表面張力が25mN/m以下であることが好ましい。一般のインクジェット装置は、吐出する液体の表面張力が25～50mN/mであると良好な吐出精度を示す。

一般に基板上に吐出された分散液滴の表面張力は、高い方がスぺーサを乾燥過程で移動させるのに適している。沸点100℃未満の液体の表面張力が25mN/m以下であると、吐出時はスぺーサ分散液の表面張力を比較的低くしてあるので良好な吐出精度が得られ、基板上に着弾後はスぺーサ分散液中の他の成分より先に揮散し、分散液の表面張力が高くなりスぺーサの移動が起こり易くなるので好ましい。

【0035】

また、本発明において、スぺーサ分散液の媒体は沸点150℃以上の液体を含むことが好ましく、より好ましくは150℃以上200℃以下の液体である。

このような液体として、具体的には、エチレングリコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル等の低級アルコールエーテル類が挙げられる。

このような液体はスぺーサ分散液がインクジェット装置のノズル付近で過剰に乾燥し吐出精度が低下するのを防いだり、スぺーサ分散液の製造時やタンクで乾燥して凝集粒子が発生するのを抑制する。

【0036】

上記沸点150℃以上の液体が媒体中に占める比率は10～80重量%であることが好ましい。10重量%未満では上記のような分散液の乾燥による吐出精度低下や凝集粒子の発生が起こり易くなるため好ましくない。

80重量%を超えると乾燥時間が著しくかかり効率が低下するばかりでなく、配向膜の汚染による液晶表示装置の表示画質の低下が、起こり易くなるので好ましくない。

【0037】

また、沸点150℃以上の液体の20℃における表面張力が、30mN/m以上であることが好ましい。沸点150℃以上の液体の表面張力が30mN/m以上であると、スパーサ分散液の液滴が基板上に着弾後より低沸点の液体が揮散した後に、スパーサ分散液の表面張力が高く保たれ、スパーサの移動が起こり易くなるので好ましい。

【0038】

本発明で用いられるインク中の微粒子の固形分濃度は0.05～5重量%が好ましく、より好ましくは0.1～2重量%である。

0.05重量%未満では吐出された液滴中に、スパーサを含まなくなる確率が高くなり、5重量%を超えるとインクジェット装置のノズルが閉塞し易くなり、着弾した分散液滴中に含まれるスパーサの数が多くなり過ぎて、乾燥過程でスパーサの移動が起こり難くなるので好ましくない。

また、スパーサ分散液は、スパーサが単粒子状に分散されたものであることが好ましい。分散液中に凝集物が存在すると吐出精度が低下するばかりでなく、著しい場合はインクジェット装置のノズルに閉塞を起こすことがあるので好ましくない。

【0039】

上記スパーサ分散液中に接着性を付与するための接着成分；スパーサの分散性を改良したり、表面張力や粘度などの物理特性を制御して吐出精度を改良したり、スパーサの移動性を改良する目的で各種の界面活性剤；粘性調整剤などを添加してもよい。

【0040】

次に、インクジェット分散液を基板上に吐出する工程について説明する。

インクジェット装置は、ピエゾ素子の振動によって液体を吐出するピエゾ方式や、急激な加熱による液体の膨張を利用して液体を吐出させるサーマル方式等、

通常の吐出方法が使用できる。

【 0 0 4 1 】

インクジェット装置のノズルの口径は $20 \sim 100 \mu\text{m}$ が好ましい。

口径が $20 \mu\text{m}$ 未満であると粒子径が $2 \sim 10 \mu\text{m}$ のスペーサを吐出した場合に、粒子径との差が小さすぎて吐出精度が低下し、著しい場合はノズルが閉塞し吐出ができなくなるので好ましくない。

また、口径が $100 \mu\text{m}$ を超えると吐出される液滴が大きくなり、着弾径も大きくなるのでスペーサを配置する精度が粗くなり好ましくない。

ノズルから吐出される液滴の径としては $10 \sim 80 \mu\text{m}$ が好ましい。

液滴径を制御する方法としては、ノズルの口径を最適化する方法やインクジェット装置を制御する電気信号を最適化する方法がある。後者はピエゾ方式のインクジェット装置を用いたときに得に重要である。

【 0 0 4 2 】

上記着弾液滴径は $30 \sim 150 \mu\text{m}$ であることが好ましい。

着弾液滴径を $30 \mu\text{m}$ 未満にするためには、ノズル口径を非常に小さくしなければならぬので、スペーサによるノズル閉塞やノズルの加工精度の面からも好ましくない。着弾液滴径が $150 \mu\text{m}$ を超えるとスペーサを配置する精度が粗くなり好ましくない。

【 0 0 4 3 】

スペーサ分散液を吐出する基板は、ガラスや樹脂板など通常液晶表示装置のパネル基板として使用されるものが用いられる。

本発明においては液用表示装置を構成する二枚の基板のうち一方の表面に吐出することが好ましい。スペーサを吐出する基板の表面には、通常液晶分子の配向を規制するための配向膜と呼ばれる樹脂薄膜が形成されている。

通常液晶表示装置に用いられる配向膜にはポリアミド樹脂が用いられ、表面をラビング処理して液晶の配向が制御されている。このため、スペーサ分散液の媒体は、この配向膜中に浸透したり溶解したりする配向膜汚染性があるてはならない。

【 0 0 4 4 】

本発明においては基板上のスペーサはランダムに配置させることも、特定の位置にパターン化して配置させることもできるが、光抜けなどスペーサに起因する表示画質の低下を抑える目的でパネルの非表示部分に配置することが好ましい。

非表示部分とは画素の周囲に形成されたブラックマトリクスと呼ばれる遮光層と、TFT液晶表示装置にあってはTFT素子が位置する部分があるが、スペーサはTFT素子を破壊することがないように、ブラックマトリクス下に配置することが好ましい。ブラックマトリクスはその幅が通常10～30 μ mである。

スペーサの配置個数は、通常1mm平方の領域に50～300個であることが好ましい。この粒子密度を満たす範囲であれば、ブラックマトリクス下のどのような部分に、どのようなパターンで配置しても構わない。

【0045】

次に、インクジェット分散液が基板上に着弾してから、分散液中の媒体を乾燥させる工程について説明する。

本発明の製造方法においては、インクジェット装置のノズルから吐出されたスペーサ分散液が基板に着弾した直後の着弾径を D_1 としたとき、着弾したスペーサ分散液を乾燥させた後にスペーサが、下記式(1)を満足する直径 D_2 の円内に存在するように乾燥させる。

$$D_2 < (D_1 \times 0.5) \cdots (1)$$

【0046】

このようにスペーサを乾燥過程で着弾液滴の中央付近に寄せ集めるためには、媒体の沸点、乾燥温度、乾燥時間、媒体の表面張力、媒体の配向膜に対する接触角、スペーサの濃度などを適当な条件に設定することが重要になる。中でも、特に乾燥条件が本発明の目的を達成する上で重要となる。

【0047】

スペーサが基板上を移動する間に液体がなくなってしまうように、ある程度の時間幅をもって乾燥しなければならない。このため媒体が急激に乾燥してしまう条件は好ましくない。

また、媒体は高温で長時間配向膜と接触すると、配向膜を汚染して液晶表示装置としての表示画質を損なうことがあるので好ましくない。

媒体が室温で揮発し易くなるとインクジェット装置のノズル付近のスペーサ分散液が乾燥し易くなり、インクジェット吐出性を損なうので好ましくない。

また、分散液の製造時やタンクでの乾燥によって、凝集粒子が生成する可能性があるので好ましくない。

【 0 0 4 8 】

基板温度が比較的低い条件であつても乾燥時間が著しく長くなると、液晶表示装置の生産効率が低下するので好ましくない。

このような制約条件を考慮すると、本発明においてはスペーサ分散液が基板上に着弾したときの基板表面温度が、分散液に含まれる最も低沸点の液体の沸点よりも 2 0 ℃ 以上低い温度であることが好ましい。

基板表面温度が、最も低沸点の液体の沸点より 2 0 ℃ 低い温度を超えると、最も低沸点の液体が急激に揮散し、スペーサが移動できないばかりでなく、著しい場合は液体の急激な沸騰で液滴ごと基板上を動き回り、スペーサの配置精度が著しく低下するので好ましくない。

【 0 0 4 9 】

また、本発明の製造方法においては、スペーサ分散液が基板上に着弾した後基板温度を徐々に上昇させながら媒体を乾燥させ、スペーサ分散液が基板上に着弾したときの基板表面温度が、分散液に含まれる最も低沸点の液体の沸点より 2 0 ℃ 以上低く、かつ乾燥が完了するまでの間の基板表面温度が 9 0 ℃ を超えない温度であることが好ましく、より好ましくは 7 0 ℃ を超えない温度である。

【 0 0 5 0 】

液滴が着弾したときの基板温度が、最も低沸点の液体の沸点より 2 0 ℃ 低い温度を越えると、最も低沸点の液体が急激に揮散し、スペーサが移動できないばかりでなく、著しい場合は液体の急激な沸騰で液滴ごと基板上を動き回り、スペーサの配置精度が著しく低下するので好ましくない。また乾燥完了するまでの間の基板温度が 9 0 ℃ を越えると、配向膜を汚染して液晶表示装置の表示画質を損なうので好ましくない。尚、本発明中でいう乾燥完了とは基板上の液滴が消失した時点をいう。

【 0 0 5 1 】

本発明の製造方法に従ってスペーサを配置した基板は、対向する基板と周辺シール剤を用いて加熱圧着し、形成された基板間の空隙に液晶を充填することによって液晶表示装置とすることができる。

【0052】

(作用)

本発明による液晶表示装置の製造方法によれば、インクジェット法によって製造することによって効率よく製造することができる。また、特定の乾燥方法によってスペーサ分散液の媒体を揮散させる過程で、着弾時の液滴径よりも狭い範囲にスペーサを集めて配置することができるので、液晶表示装置とした時に狭い幅の非表示部分に選択的にスペーサを配置することができるため、スペーサの周囲から光抜けが起こるといった表示画質低下がない、優れた液晶表示装置を得ることができる。

【0053】

【発明の実施の形態】

以下に実施例を掲げて本発明を更に詳しく説明するが、本発明はこれら実施例のみに限定されるものではない。

【0054】

1) スペーサ種粒子の調製

セパラブルフラスコにて、ジビニルベンゼン15重量部、イソオクチルアクリレート5重量部に重合開始剤として過酸化ベンゾイル1.3重量部を均一に混合し、次にポリビニルアルコール（クラレ社製「GL-03」）の3%水溶液20重量部、ドデシル硫酸ナトリウム0.5重量部を投入しよく攪拌した後、イオン交換水140重量部を添加した。この溶液を攪拌しながら窒素気流下80℃で15時間反応を行った。得られた微粒子を熱水及びアセトンにて洗浄後、分級操作を行い、アセトンを揮散させてスペーサ微粒子を得た。得られた微粒子の平均粒子径は5 μ mでCV値は3.0%であった。

【0055】

2) スペーサの表面処理

得られた微粒子の5重量部をジメチルスルホキシド(DMSO)20重量部及

びヒドロキシエチルメタクリレート 20 重量部中に投入し、ソニケータによって分散させた後均一に攪拌を行った。次いで、反応系に窒素ガスを導入し 30℃にて 2 時間攪拌を続けた。これに 1 N の硝酸水溶液で調製した 0.1 mol/L の硝酸第 2 セリウムアンモニウム溶液 10 重量部を添加し 5 時間反応を続けた。

重合反応終了後反応液を取り出し、3 μ m のメンブランフィルターにて粒子と反応液とを濾別した。この粒子をエタノール及びアセトンにて充分洗浄した後、真空乾燥器にて減圧乾燥を行い、スパーサを得た。

【0056】

3) スパーサ分散液の調製

上記で得られたスパーサを所定の粒子濃度になるように必要量を取り、表 1 に記載した組成の分散媒にゆっくり添加し、ソニケータを使用しながら充分攪拌することによって分散させスパーサ分散液 1～5 を調製した。

得られた分散液は 10 μ m の目開きのステンレスメッシュで濾過して凝集物を除去し、インクジェット装置での評価に供した。

【0057】

【表 1】

		分散液の種類				
		1	2	3	4	5
対分散液重量%	イソプロピルアルコール	20	20	30	—	90
	エチレングリコール	60	60	—	70	—
	水	20	20	70	30	10
	スパーサ	0.5	6.0	0.5	0.5	0.5

【0058】

分散液 5 は媒体の揮発性が高く、分散処理を行う容器の器壁にスパーサの凝集物が発生していた。また、ステンレスメッシュの濾過によって目詰まりが発生した。

【0059】

(実施例 1～6、比較例 1～6)

口径 $30\text{ }\mu\text{m}$ のヘッドを搭載したピエゾ方式のインクジェット装置を使用して、上記スペーサ分散液を表 2 に示した初期温度の基板上へ吐出した。

基板としては、表面に ITO 透明電極を備えたカラーフィルタガラス板上に、スピンコート法によってポリイミド中間体（東レ社製「LP-64」）を均一に塗布し、 150°C で乾燥した後に 280°C で 90 分間焼成して硬化させた配向膜を形成したものをを用いた。

カラーフィルタ基板は、カラーフィルタの画素間に幅が $20\text{ }\mu\text{m}$ のブラックマトリクスが形成されているので、インクジェット装置にてこのブラックマトリクス上に $150\text{ }\mu\text{m}$ 間隔で配置するものとした。また、スペーサの散布密度は $100\text{ 個}/\text{mm}^2$ となるように調整して配置するようにした。

【0060】

上記のように吐出する際に基板を加熱する場合は、ステージに取り付けたヒータによってステージを加熱した。

ステージ上の基板に吐出されたスペーサ分散液を乾燥させるために、吐出の終わった基板を、表 2 に示した所定の温度に加熱されたホットプレート上に速やかに移して乾燥させた。吐出時初期の基板温度と乾燥用ホットプレート温度が異なる場合には、基板の表面温度は緩やかに上昇していく。

目視で媒体が完全に乾燥したのを確認した後、さらにそのままの温度で 30 分間放置した。

上記のようにしてスペーサを配置したカラーフィルタ基板と対向基板を周辺シール材を用いて貼り合わせ、シール材を 150°C で 1 時間加熱することにより硬化させて、セルギャップ $5\text{ }\mu\text{m}$ の空セルを作製し、これに真空法で液晶を充填した後封口剤で注入口を封止して液晶表示セルを得た。

【0061】

基板上にスペーサ分散液を吐出した際の着弾径 D_1 と D_2 、及び、液晶表示装置としての表示画質について、下記の指標に基いて評価し、その結果を表 2 に示した。

（液晶表示装置の表示画質の指標）

○：表示領域中にスペーサがほとんど認められずスペーサ起因の光抜けや、配

向膜が汚染されたことが原因と思われるシミ状の光抜けがなく良好な画質であった。

△1：表示領域中に若干のスペーサが認められスペーサ起因の光抜けがあったが、配向膜汚染が原因と思われるシミ状の光抜けはなかった。

△2：表示領域中に若干のスペーサが認められスペーサ起因の光抜けがあり、配向膜汚染が原因と思われるシミ状の光抜けがわずかに認められた。

×1：表示領域中にスペーサが多数認められスペーサ起因の光抜けがあったが、配向膜汚染が原因と思われるシミ状の光抜けはなかった。

×2：表示領域中にスペーサが多数認められスペーサ起因の光抜けがあり、さらに配向膜汚染が原因と思われるシミ状の大きな光抜けが認められた。

【0062】

【表2】

		初期基板温度 (℃)	ホットプレート温度 (℃)	乾燥完了時の基板温度 (℃)	使用し分散液	着弾直後の直径D ₁ (μm)	乾燥パーサ径D ₂ (μm)	乾燥完了までの時間 (秒)	液晶表示装置の表示画質
実施例	1	45	45	45	1	80	16	13	○
	2	45	70	60	1	80	19	8	○
	3	20	20	20	1	80	25	1700	△1
	4	20	70	60	1	80	15	15	○
	5	20	70	60	4	70	20	35	△2
	6	20	90	80	4	70	23	20	△2
比較例	1	100	100	100	1	80	110	0.5	×2
	2	80	80	80	1	80	95	1	×1
	3	45	150	100	1	80	130	1	×2
	4	20	70	60	2	100	70	13	×1
	5	20	70	60	3	120	80	2	×1
	6	20	70	60	5	※	※	1	※

【0063】

※：比較例6においては、吐出中に液滴が正確な位置に着弾しなかったり、吐出されないノズルが多数発生し、着弾径などの評価が正確に行えなかった。試験

終了後ノズル口周辺にスペーサの凝集物が付着しているのが認められた。

吐出が正常に行えなかったのは、このような凝集物や付着物が原因であると考えられる。

【 0 0 6 4 】

【発明の効果】

本発明の液晶表示装置の製造方法は、上述の構成であり、インクジェット法によって吐出したスペーサ分散液を、特定の乾燥方法によって乾燥させ分散液の媒体を揮散させる過程で、着弾時の液滴径よりも狭い範囲にスペーサを集めて配置することができるので、液晶表示装置とした時に狭い幅の非表示部分に選択的にスペーサを配置することができるため、スペーサの周囲から光抜けなどがなく高い表示品質の液晶表示装置を提供する。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

従来の液晶表示装置を示す模式断面図である。

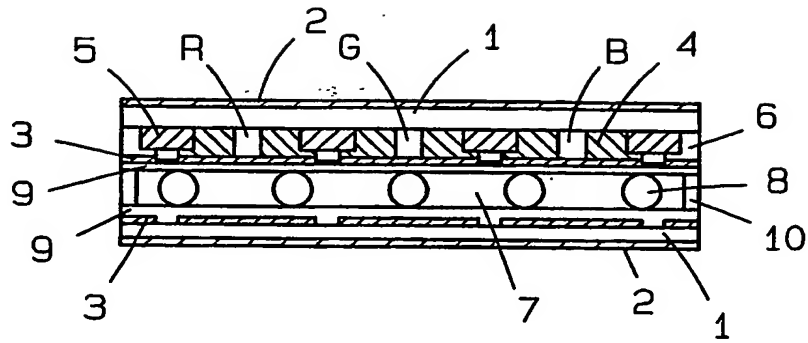
【符号の説明】

- 1 透明基板
- 2 偏光板
- 3 透明電極
- 4 カラーフィルタ
- 5 ブラックマトリクス
- 6 オーバーコート層
- 7 液晶
- 8 スペーサ
- 9 配向膜
- 10 シール材

【書類名】

図面

【図 1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 スペーサをインクジェット法によって液晶表示装置基板の非表示部分に精度よく配置されて、スペーサによる光抜けなどがなく高い表示品質の液晶表示装置を製造するための製造方法を提供する。

【解決手段】 インクジェット装置のノズルから吐出されたスペーサ分散液を配向膜が形成された基板上に着弾させた後乾燥して、スペーサを基板上の任意の位置に配置する際に、スペーサが所定の直径の円内に存在するように乾燥させる。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000002174]

1. 変更年月日

1990年 8月29日

[変更理由]

新規登録

住 所

大阪府大阪市北区西天満2丁目4番4号

氏 名

積水化学工業株式会社